Ueber

Abkömmlinge der Aethylzimmtsäure.

Ein Beitrag

zur

Kenntniss der Carbonsäuren des Chinolins und des Pyridins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Universität München

vorgelegt von

Carl Riedel

aus München.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1883.

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Adolph Baeyer in München während des Wintersemesters 1880/81 und im Sommer 1881 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle für den mir bei dieser Arbeit, sowie bei meinen bisherigen Studien so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0183

Viel früher als man von dem Vorhandensein complicirter Basen im thierischen Organismus Kenntniss hatte, waren die Alkaloïde entdeckt worden.

Schon zu Anfang dieses Jahrhunderts (1804) war es dem Apotheker Seetürner zu Eimbeck gelungen, aus dem Opium das Morphium zu isoliren. Nachdem das Vorkommen einer salzfähigen Base in einer Pflanze bekannt geworden war, entdeckte man bald eine grosse Anzahl dieser Pflanzenbasen. Das Narcotin im Jahre 1817, das Strychnin 1818, Veratrin, Brucin, Piperin, Chinin und Cinchonin 1820, Caffeïn, Coniin 1827, Nicotin 1828, Codeïn, Atropin 1833, und eine Menge weniger interessanter Alkaloïde.

Während es nun der fortschreitenden Wissenschaft gelungen ist, die Basen des thierischen Organismus genauer kennen zu lernen und aus einfachen Körpern aufzubauen, blieb die Constitution der Alkaloïde fast völlig unbekannt. Trotz der verschiedensten Versuche, die zur Lösung dieser Frage angestellt wurden, konnte man doch zu keinem Resultate gelangen.

Erst in der neuesten Zeit hat man das Pyridin als die Kernsubstanz der Alkoloïde kennen gelernt. Von diesem lassen sich die Alkaloïde in ähnlicher Weise ableiten, wie die aromatischen Körper vom Benzol, und hiemit ist wenigstens eine sichere Grundlage für weitere Forschungen in der Aufklärung der Pflanzenbasen gewonnen.

Ueber die Beziehungen des Pyridins zum Benzol hat Körner vor etwas mehr als einem Jahrzehnt die Ansicht ausgesprochen, das Pyridin sei als Benzol zu betrachten, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff vertreten sei, und das Chinolin stehe in derselben Beziehung zum Naphtalin.

Das Chinolin wurde im Jahre 1842 von Gerhardt[1]) entdeckt. Er erhielt dasselbe aus Cinchonin und Strychnin durch Erhitzen mit Aetzkali und wenig Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung.

Hofmann[2]) studirte bei seinen Untersuchungen der Basen des Steinkohlentheers neben dem Kyanol oder Anilin, das von Runge entdeckte Leucol, so genannt, weil es im Gegensatz zum Kyanol mit Chlorkalklösung keine Färbung (λευκος) gibt, und constatirte dessen Identität mit dem Chinolin Gerhardts. — Das von Hofmann untersuchte Steinkohlentheeröl enthielt etwas weniger als 1,5% an Leucol.

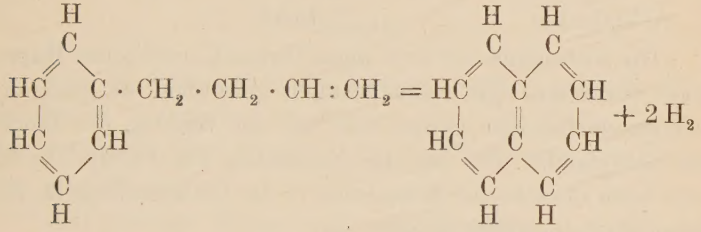
Gr. Williams,[3]) der die Zersetzung des Cinchonins durch Kali eingehender studirte, das Chinolin als tertiäre Base erkannte und zwei höhere Homologe des Chinolins das Lepidin $C_{10} H_9 N$ und das Cryptidin $C_{11} H_{11} N$ auffand, zog diese Identität in Zweifel, da das Chinolin und Lepidin aus Cinchonin bei Behandlung mit Jodamyl und Alkalien einen blauen Farbstoff, das Cyanin geben, während die isomeren Basen aus Steinkohlentheer den Farbstoff unter gleichen Bedingungen nicht liefern sollen.

Liebig und Wöhler[4]) glaubten, durch Erhitzen von Trigensäure $C_4 H_7 N_3 O_3$, ferner durch Glühen von Thialdin $C_6 H_{13} N S_2$ mit Kalkhydrat, Chinolin erhalten zu haben. Ador und Baeyer[5]) nehmen jedoch an, dass die aus Trigen-

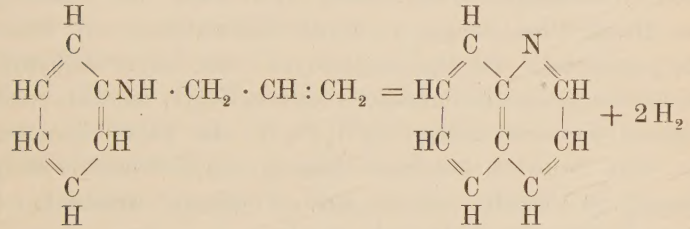
1) Gerhardt, Ann. Ch. Ph. 44 S. 279.
2) Hofmann, Ann. Ch Ph. 47. S. 37 und Bd. 53. S. 427.
3) Williams, J. pr. Ch. 66. S. 334, Jahresb. 1860 S. 361.
4) Liebig und Wöhler, Ann. Ch. Ph. 59 S. 291 und B. 61. S. 1.
5) Ador und Baeyer, Ann. Ch. Ph. 155 S. 294.

säure und aus Thialdin gewonnene Base das dem Chinolin in vielen Eigenschaften sehr ähnliche Collidin gewesen ist, welches sich durch Destillation von Aldehydammoniak bildet.

Synthetisch wurde das Chinolin von Königs[1]) aus Allylanilin erhalten, in analoger Weise, wie nach Aronheim[2]) aus dem Phenylbutylen das Naphtalin entsteht.



Phenylbutylen Naphtalin



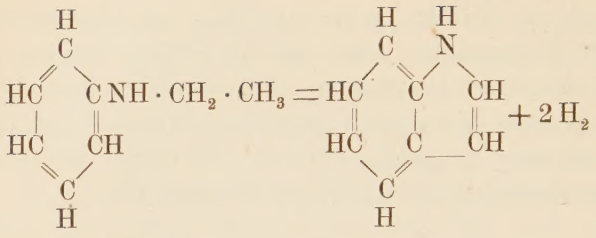
Allylanilin Chinolin

Leitet man nämlich Allylanilin über schwach rothglühendes Bleioxyd, so erhält man ein öliges Destillat, das auf geeignete Weise behandelt, reines Chinolin liefert.

Die Bildung des Chinolins aus Allylanilin entspricht der von Baeyer und Caro[3]) gefundenen Synthese von Indol aus Aethylanilin.

---

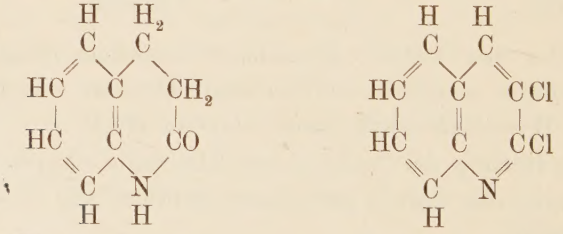
1) Königs Berl. Ber. 1879, S. 453.
2) Aronheim Berl. Ber. 1873, S. 67.
3) Baeyer und Caro, Berl. Ber. 1877, S. 692.



Aethylanilin Indol

Die Richtigkeit der oben angeführten Körner'schen Hypothese war somit sehr wahrscheinlich geworden, da man annehmen durfte, dass ebenso wie bei der Bildung des Indols aus Aethylanilin und der des Naphtalins aus Phenylbutylen auch beim Chinolin die Seitenkette in der Orthostellung in den Benzolkern eingreifen würde.

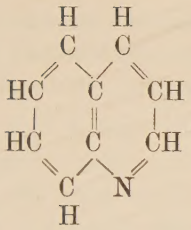
Bewiesen wurde jedoch die Körner'sche Hypothese erst durch die elegante synthethische Darstellung des Chinolins von Herrn Prof. Baeyer.[1]) Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydrocarbostyril, das innere Anhydrid der Orthoamidohydrozimmtsäure, erhielt Baeyer nämlich einen schwach basischen Körper $C_9 H_5 Cl_2 N$, das Dichlorchinolin, das beim Erhitzen mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig zu Chinolin reducirt wird, Vorgänge, welche durch folgende Formeln verdeutlicht werden:



Hydrocarbostyril Dichlorchinolin[2])

1) Baeyer, Berl. Ber. 1879. S. 460 und 1320.

2) Da durch Behandlung des Aethylhydrocarbostyrils mittelst Phosphorpentachlorid ein Monochloraethylchinolin entsteht, so sitzt



Chinolin

Für die Constitution des Benzols, respective des Naphtalins haben wir keinen so directen und zwingenden Beweis, als uns durch diese Synthese für die Constitution des Chinolins gegeben ist.

Auf ähnliche Weise lassen sich Homologe des Chinolins erhalten. Baeyer und Jackson [1]) haben durch Nitriren und Reduziren der nach der Perkin'schen Methode aus Bittermandelöl und normaler Buttersäure gewonnenen Aethylhydrozimmtsäure, Aethylhydrocarbostyril erhalten. Lässt man auf diesen Körper Fünffachchlorphosphor einwirken, so erhält man Chloraethylchinolin und durch Reduktion mittelst Jodwasserstoffsäure daraus Aethylchinolin.

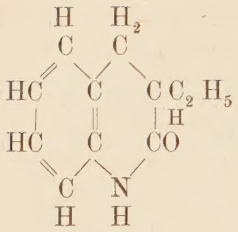
Da nun die nach der Perkin'schen Methode dargestellte Aethylhydrozimmtsäure identisch ist mit der nach Conrad [2]) durch Einwirkung von Benzylchlorid und Jodaethyl auf Natriumacetessigaether gewonnenen Säure, so ist dieselbe als β-Aethylhydrozimmtsäure aufzufassen, und diese musste nach obigen Reaktionen das β-Aethylchinolin liefern.

---

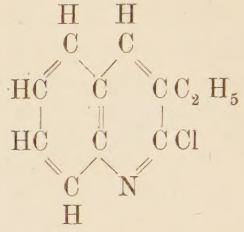
wahrscheinlich das zweite Chor im Dichlorchinolin an der Stelle, wo im Aethylchlorchinolin die Aethylgruppe steht.

1) Baeyer und Jackson, Berl. Ber. 1880, S. 115.

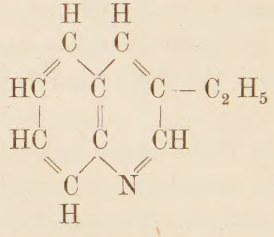
2) Conrad und Bichoff, Ann. Ch. Ph. 204, 186.



Aethylhydrocarbostyril



Aethylchlorchinolin



β-Aethylchinolin

Nachdem nun die Constitution des Chinolins festgestellt war, wurde es wünschenswerth, einfachere und billigere Darstellungsmethoden zu finden, um das Chinolin für eingehendere Untersuchungen zugänglicher zu machen.

Königs[1]) fand, dass Acroleinanilin durch trockne Destillation leicht Chinolin liefere (7%) ähnlich, wie nach Baeyer[2]) aus Acroleinammoniak Picolin (Methylpyridin) entsteht:

$$C_{18}\,H_{18}\,N_2 = 2\,C_9\,H_7\,N_2 + 2\,H_2$$

doch bleibt bei dieser Reaktion die Ausbeute weit hinter der theoretischen zurück.

Derselbe Forscher versuchte, durch Einwirkung von Schwefelsäure und Glycerin auf Nitrobenzol Chinolin zu erhalten; doch entstehen hiebei nur Spuren dieser Base.

1) Königs, Berl. Ber. 1880, S. 911.
2) Baeyer, Ann. Ch. Ph. 155, S. 281.

Weit bessere Ausbeute an Chinolin erhielt er durch Einwirkung von Anilin (1 Th.) und Schwefelsäure (1 ½—2 ½ Th.) auf Glycerin (1 Th.) bei 180—190°.

Zu gleicher Zeit mit Königs entdeckte Skraup [1]) diese Reaktion; er fand ferner, dass man eine vorzügliche Ausbeute an Chinolin erhalte, wenn man Glycerin und Schwefelsäure auf ein Gemisch von Anilin und Nitrobenzol einwirken lasse, wobei über 70% des angewandten Gemisches an Chinolin entstehen solle:

$$2\,C_6\,H_7\,N + C_6\,H_5\,NO_2 + 3\,C_3\,H_8\,O_3 = 3\,C_9\,H_7\,N + 11\,H_2\,O$$

Nach dieser Methode lassen sich auch substituirte Chinoline darstellen.

So hat Skraup durch Einwirkung von $SO_4\,H_2$ und Glycerin auf die drei Nitroluole und die entsprechenden Toluidine, Chinoline erhalten, in welchen ein Wasserstoff des Benzolkerns durch die Methylgruppe in bekannter Stellung ersetzt ist (o —, m —, p —, Toluchinolin).

Durch dieselbe Reaktion erhielt er aus Nitro- und Amidonaphtalin das Naphtochinolin.

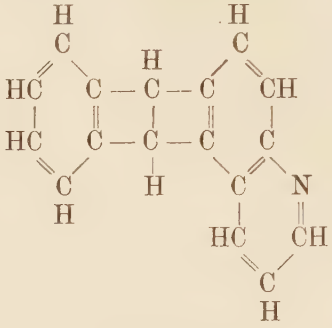
Diese Synthesen Skraups haben auch die Ansicht Graebes von der Constitution des Alizarinblaus vollkommen bestätigt.

Brunck hat nämlich diesen Farbstoff durch Einwirkung von Schwefelsäure und Glycerin auf Nitroalizarin dargestellt. Graebe [2]) erhielt durch Destillation dieses Farbstoffes, dem die empirische Formel $C_{17}\,H_9\,NO_4$ zukommt, mit Zinkstaub eine sauerstofffreie, tertiäre Base $C_{17}\,H_{11}\,N$, die vielfach an das Acridin erinnert, und für welche er daher eine dem Chinolin ähnliche Constitution annimmt und die Bezeichnung Anthrachinolin wählt.

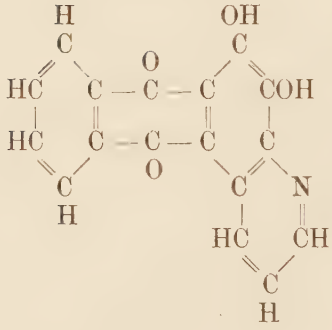
---

1) Skraup, Wien. Monatsh. 1881, S. 139.
2) Graebe, Ann. Ch. Ph. 201, S. 333.

Dem Anthrachinolin und dem Alizarinblau kommen nach ihrem ganzen Verhalten folgende Formeln zu:



Anthrachinolin



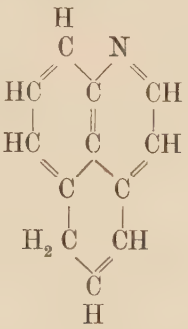
Alizarinblau

Graebe hat ferner in Gemeinschaft mit Caro [1]) das im Steinkohlentheer in grosser Menge vorkommende Acridin untersucht; dasselbe liefert durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat eine Chinolindicarbonsäure $C_9 H_5 N (C O_2 H)_2$, die Acridinsäure.

Der grossen Beständigkeit des Acridins gegen Oxydationsmittel und der Bildung einer Chinolindicarbonsäure

1) Graebe und Caro, Berl. Ber. 1880, S. 99.

Rechnung tragend, haben Graebe und Caro dieser Base einstweilen folgende Formel beigelegt:

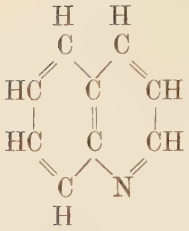


Dass diese Constitution dem Acridin nicht zukommen kann, werde ich durch von mir angestellte, unten folgende Versuche darthun.

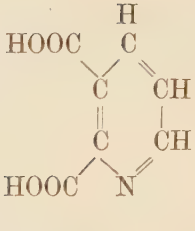
Skraup hat durch seine Darstellungsmethode des Chinolins die genaue Untersuchung dieser Base und ihrer Derivate erst möglich gemacht. Abgesehen von der reichlichen Ausbeute und der Billigkeit der verarbeiteten Materialien, hat das nach Scraup dargestellte Chinolin noch den grossen Vorzug vollständiger Reinheit, während das aus Cinchonin gewonnene stets grössere Mengen Lepidin enthält, welches nur ungemein schwer und nie vollständig entfernt werden kann.

Oxydirt man Naphtalin, so erhält man *o*-Benzoldicarbonsäure, die Phtalsäure; auf dieselbe Weise entsteht durch Oxydation des Chinolins[1]) mittelst Uebermangansäure *o*-Pyridindicarbonsäure, die Chinolinsäure, die einzige Carbonsäure des Pyridins, deren Constitution mit Sicherheit feststeht:

1) Königs, Berl. Ber. 1879, S. 983.

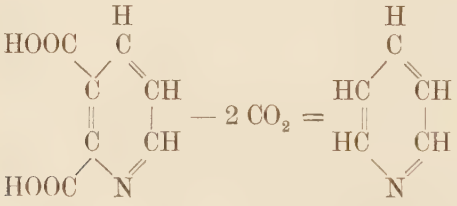


Chinolin



Chinolinsäure

Destillirt man die Chinolinsäure mit Kalkhydrat, so werden zwei Moleküle CO_2 abgespalten, und man erhält das Pyridin:



Chinolinsäure — Pyridin

Hiemit ist auch die Constitution des Pyridins sicher festgestellt.

Das Pyridin wurde von Anderson 1851 im Knochentheer (dem sog. Dippel'schen Oel) aufgefunden. Derselbe enthält auch Homologe des Pyridins und wurde in der neuesten Zeit besonders von Weidel, Ciamician und Hertzig[1]) untersucht. —

Chapmann und Smith[2]) haben die Bildung sehr geringer Mengen von Pyridin bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Amylnitrat beobachtet.

---

1) Weidel, Ciamician und Hertzig, Berl. Ber. 1879, S. 1989 und ibid. 1880, S. 65. Wiener Monatsh. 1880 S. 1 und S. 279.

2) Chapmann und Smith, Ann. Ch. Ph. Suppl. 6 S. 329.

Perkin[1]) fand, dass bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von Azodinaphtyldiamin (Amidoazonaphtalin) mit Zinn und Salzsäure als Nebenprodukt in geringer Menge Pyridin entstehe.

Der Mechanismus dieser beiden Reaktionen ist jedoch keineswegs aufgeklärt; es entstehen hiebei auch nur sehr geringe Mengen von Pyridin.

Interessant ist die von Ramsay[2]) aufgefundene Synthese des Pyridins. Derselbe erhält diese Base beim Durchleiten von Acetylen und Blausäure durch ein rothglühendes Rohr, analog der Bildung von Benzol aus Acetylen nach Berthelot.

Koenigs hat ferner beim Ueberleiten der Dämpfe von Aethylallylamin über auf 400—500° erhitzte Bleiglätte die Bildung geringer Mengen von Pyridin neben viel Pyrrol beobachtet.

Besser wie die direkte Synthese des Pyridins gelang die synthetische Bildung der Homologen desselben.

Baeyer[3]) hat das Picolin (Methylpyridin) durch Destillation von Acroleïnammoniak, sowie durch Erhitzen von Tribromallyl mit alkoholischem Ammoniak auf 250° gewonnen und in Gemeinschaft mit Ador[4]) das Collidin oder Aldehydin aus Aldehydammoniak dargestellt.

Kraemer[5]) erhielt dieselbe Base aus Aethylidenchlorid und Ammoniak bei 160°, Wurtz[6]) durch Erhitzen von Aldolammoniak.

Die Bildung des Aldehydins aus Aldehydammoniak scheint analog der Bildung des Mesitylens aus Aceton zu verlaufen.

1) Perkin, Ann. Ch. Ph. 137, S. 359.
2) Ramsay, Berl. Ber. 1877. S. 736.
3) Baeyer, Ann. Ch. Ph. 155, S. 281.
4) Ador und Baeyer, Ann. Ch. Ph. 155. S. 294.
5) Kraemer, Berl. Ber. 1870, S. 262.
6) Wurtz, Compt. rend. 88, p. 940, 1158.

Wischnegradsky [1]) hat das Aldehydin als Trimethylpyridin charakterisirt und auf die analoge Bildung des Mesitylens aufmerksam gemacht.

Interessant ist ferner die von Böttinger beobachtete Bildung der Uvitoninsäure, einer Picolindicarbonsäure, aus Brenztraubensäure und Ammoniak; diese Bildung erinnert an die Condensation der Brenztraubensäure zu Uvitinsäure, sowie an die Synthese des Aldehydins aus Aldehydammoniak.

Pyridincarbonsäuren entstehen ferner durch Oxydation der Alkaloïde; so hat man bisher Nicotin, die Chinabasen, das Berberin und Narcotin in Pyridincarbonsäuren überführen können. Das Piperidin, das durch Spaltung aus Piperin entsteht, hat Königs [2]) durch Oxydation in Pyridin übergeführt.

Die der Theorie nach möglichen Pyridincarbonsäuren sind jetzt schon fast sämmtlich bekannt.

Die drei Monocarbonsäuren des Pyridins sind dargestellt:

Die Nicotinsäure, Schmp. 225°, welche Huber [3]), Weidel [4]) und Laiblin [5]) durch Oxydation von Nicotin mittelst verschiedener Oxydationsmittel erhielten;

die Picolinsäure, Schmp. 135°, und endlich

die γ-Pyridincarbonsäure, Schmp. ca. 300°. Letztere wurde von Skraup [6]) durch Erhitzen der Pyridintricarbonsäure, des Oxydationsproductes der Chinabasen, erhalten, ferner von Hogewerff und van Dorp [7]) aus der Cinchomeronsäure und schliesslich von Weidel und Hertzig [8]) aus der Lutidinsäure.

1) Wischnegradsky, Berl. Ber. 1879, S. 1506.
2) Königs, Berl. Ber. 1879, S. 2341.
3) Huber, Berl. Ber. 1870, S. 849.
4) Weidel, Ann. Ch. Ph. 165, S. 328.
5) Laiblin, Berl. Ber. 1877, S. 2136 und Ann. Ch. Ph. 196 S. 129.
6) Skraup, Wiener Monatsh. 1880, S. 184.
7) Hogewerff und van Dorp, Berl. Ber. 1880, S. 61.
8) Weidel und Hertzig, Wiener Monatsh. 1880, S. 1.

Die mehrbasischen Pyridincarbonsäuren geben beim Erhitzen leicht Kohlensäure ab und gehen in die Di- und dann in die Monocarbonsäuren des Pyridins über.

Von den 6 möglichen Pyridindicarbonsäuren sind bis jetzt 5 bekannt:

1) Die Chinolinsäure, durch Oxydation von Chinolin erhalten: dieselbe gibt beim Erhitzen Nicotinsäure.

2) Die Cinchomeronsäure, Schmp. 250°, welche von Weidel durch Oxydation des Cinchonins und später des Chinins erhalten wurde; beim Erhitzen liefert dieselbe neben wenig Nicotinsäure γ-Pyridincarbonsäure. Cinchomeronsäure erhielten ferner Skraup beim Erhitzen der Pyridintricarbonsäure, und v. Gerichten [1]) durch Einwirkung von Salzsäure auf Apophyllensäure.

3) Die Lutidinsäure, Schmp. 220°, gibt beim Erhitzen γ-Pyridincarbonsäure.

4) Die Isocinchomeronsäure, Schmp. 236°, liefert erhitzt Nicotinsäure.

Die Lutidinsäure und die Isocinchomeronsäure wurden durch Oxydation der im Knochentheer vorkommenden Lutidine erhalten (von Weidel und Hertzig).

5) Eine von Böttinger durch Oxydation der synthetischen Picolinmonocarbonsäure erhaltene Pyridindicarbonsäure, Schmp. 234—236°, gibt beim Erhitzen γ-Pyridincarbonsäure.

Von den 6 möglichen Tricarbonsäuren sind 3 bekannt:

1) Die Pyridintricarbonsäure, Schmp. ca. 244°, entstanden durch Oxydation der Chinaalkaloïde und des Lepidins. Dieselbe gibt beim Erhitzen erst Cinchomeronsäure und dann γ-Pyridincarbonsäure.

2) Die Berberonsäure erhielt Weidel [2]) durch Oxydation von Berberin.

---

1) v. Gerichten, Berl. Ber. 1880 S. 1635.

2) Weidel, Berl. Ber. 1879. 410.

3) Die von Böttinger durch Oxydation von Uvitoninsäure (Picolindicarbonsäure) erhaltene Pyridintricarbonsäure, Schmp. 244°.

Die Constitution dieser Pyridincarbonsäuren ist, mit Ausnahme der durch Oxydation aus dem Chinolin entstandenen Chinolinsäure, unbekannt. Kann man auch aus der Entstehungsart einiger dieser Säuren Vermuthungen über ihre Constitution haben, so fehlt doch jeder Beweis für die Richtigkeit derselben.

Um über die Natur der Alkaloïde Aufschluss zu erhalten, ist nun aber die Kenntniss der Constitution der aus ihnen entstehenden Pyridincarbonsäuren von grösster Bedeutung.

Vor Allem war es von Interesse die Stellungsfrage der Pyridinmonocarbonsäuren, als der einfachsten und charakterisirtesten Säuren des Pyridins zu lösen.

Zur Aufklärung der Constitution dieser Säuren schien das von Baeyer und Jackson synthetisch dargestellte β-Aethylbenzochinolin[1]) von grosser Wichtigkeit zu sein.

Es war zu erwarten, das Aethylbenzochinolin werde sich gegen Oxydationsmittel ebenso verhalten, wie das Lepidin.

---

1) Anm. Nach Skraup (Wiener Monatsh. 1881. S. 153) sind unter Chinolinen solche Körper zu verstehen, welche durch Anlagerung eines Pyridinkerns an einen um 2 CH verminderten aromatischen Körper entstanden gedacht werden können.

Gewöhnliches Chinolin ist dann Benzochinolin; ein Chinolin, in dem eine Methylgruppe im Benzolkern sitzt, (α-, β , γ-, δ-) Toluchinolin, ein solches das eine Methylgruppe im Pyridinkern enthält, (α-, β-, γ-) Methylbenzochinolin (Lepidin) etc. zu nennen (Naphtochinolin, Anthrachinolin.)

Analog dieser Nomenklatur habe ich die aus dem β-Aethylbenzochinolin entstandene Säure β-Benzochinolincarbonsäure genannt; eine Chinolincarbonsäure, welche die Carboxylgruppe im Benzolkern enthält, würde dann α-, β-, γ-, δ- (immer von der Gruppe C gezählt) Chinolinbenzoësäure zu nennen sein.

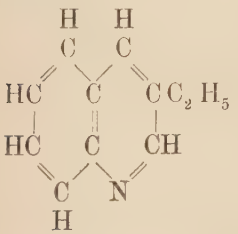
Hogewerff und van Dorp[1]) haben gezeigt, dass die Oxydation des Lepidins in zwei Phasen vor sich gehe.

Anfangs wirkt die Uebermangansäure leicht ein; unterbricht man die Oxydation, sobald die Reaktion träge zu werden beginnt, so lässt sich aus der Lauge eine Säure gewinnen, welche als Methylpyridindicarbonsäure erkannt wurde.

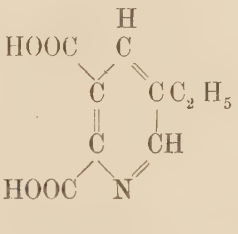
Auf diese Weise hoffte ich, durch Oxydation aus dem β-Aethylbenzochinolin eine β-Aethylpyridindicarbonsäure zu erhalten, welche über Kalkhydrat destillirt, β-Aethylpyridin liefern müsste.

Würde man dies Aethylpyridin weiter oxydiren, so müsste man zur β-Pyridincarbonsäure gelangen, die mit einer der drei bekannten Pyridinmonocarbonsäuren identisch wäre.

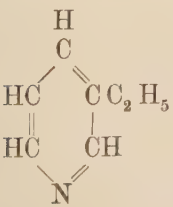
Diese Vorgänge mögen in folgenden Formeln ihren Ausdruck finden:



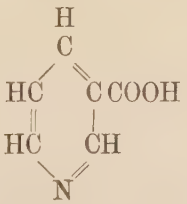
β-Aethylbenzochinolin



β-Aethylpyridindicarbonsäure



β-Aethylpyridin

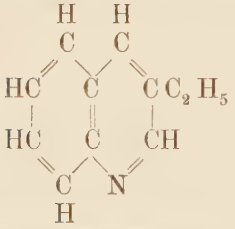


β-Pyridincarbonsäure

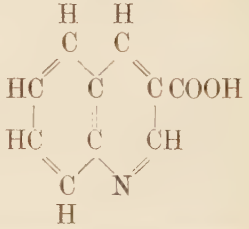
1) Hogewerff und van Dorp, Berl. Ber. 1880, S. 1639.

Die von mir angestellten Versuche haben jedoch gezeigt, dass das Verhalten des β-Aethylbenzochinolins ein vom Lepidin verschiedenes ist.

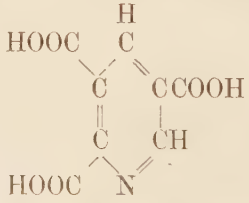
Während nämlich beim Lepidin zuerst der Benzolkern angegriffen wird, und dann erst die Methylgruppe, gibt β-Aethylbenzochinolin in erster Linie β-Benzochinolincarbonsäure, und diese geht dann bei weiterer Oxydation unter Sprengung des Benzolkerns in die Pyridintricarbonsäure über.



β-Aethylbenzochinolin



β-Benzochinolincarbonsäure



β-Pyridintricarbonsäure

Die Ursache des verschiedenen Verhaltens des β-Aethylbenzochinolins und des Lepidins ist in der verlängerten Seitenkette (der Aethyl- statt Methyl-Gruppe) zu suchen: denn β-Methylbenzochinolin, das ich ebenfalls synthetisch dargestellt habe, verhält sich ganz ebenso wie das Cincholepidin, Versuche, über die ich andern Orts berichten werde.

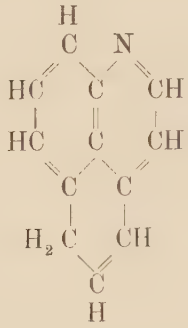
Es sind nun zwei Chinolincarbonsäuren bekannt; die eine, durch Oxydation von Cinchonin erhalten und desshalb Cinchoninsäure[1]) genannt, gibt ein charakteristisches, violettes

1) Weidel, Ann. Ch. Ph. 173 S. 76. Skraup, Ann. Ch. Ph. 201 S. 291.

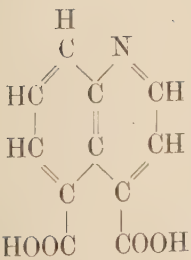
Kupfersalz: die andere wurde von Graebe und Caro[1]) aus der durch Oxydation von Acridin erhaltenen Acridinsäure, welche als Chinolindicarbonsäure aufzufassen ist, beim Erhitzen auf 130° erhalten.

Mit letzterer ist die aus β-Aethylbenzochinolin dargestellte β-Benzochinolincarbonsäure, wie unten bewiesen, identisch.

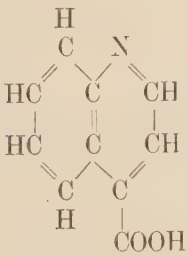
Eine Constitutionsformel, wie sie Graebe und Caro einstweilen in Rücksicht auf das Verhalten des Acridins aufgestellt haben, ist dann natürlich unmöglich, da das Acridin wohl die γ- aber nicht die β-Benzochinolincarbonsäure liefern könnte.



Acridin



Acridinsäure

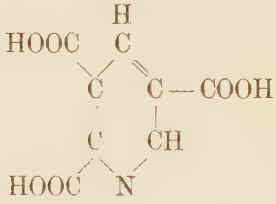


γ-Benzochinolincarbonsäure

1) Graebe und Caro, Berl. Ber. 1880, S. 99.

Welche Constitution nun dem Acridin zukommt, muss vorerst noch eine offene Frage bleiben. — Herrn Dr. Caro, welcher die Güte hatte, mir vorzüglich reine Acridinsäure zur Verfügung zu stellen, um die aus derselben entstehende Chinolinmonocarbonsäure mit meiner synthetischen β-Benzochinolincarbonsäure zu vergleichen, erstatte ich hiemit meinen verbindlichsten Dank.

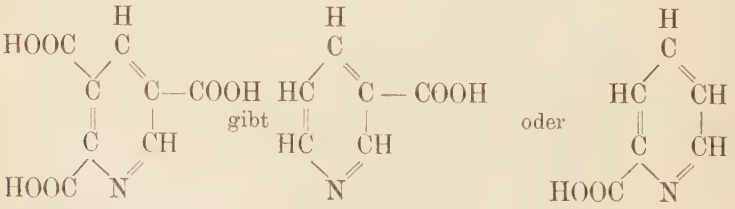
Unterwirft man die β-Benzochinolincarbonsäure der weiteren Oxydation, so erhält man die entsprechende Pyridintricarbonsäure:



Dieselbe scheint mit keiner der drei bekannten Pyridintricarbonsäuren identisch zu sein.

Sie erweicht beim Erhitzen bei 145—150°, gibt Kohlensäure ab, erstarrt dann wieder und schmilzt bei 270° noch nicht.

Die Pyridintricarbonsäure ist somit in die γ-Pyridinmonocarbonsäure übergegangen:



Die γ-Pyridinmonocarbonsäure enthält daher die Carboxylgruppe in der α-, oder in der β-Stellung zum Stickstoff.[1])

Das bei diesen Versuchen verarbeitete Aethylchinolin war nach der von Baeyer und Jackson ausgearbeiteten Methode aus Aethylhydrozimmtsäure dargestellt worden.

Da jedoch die Ausbeute an Orthonitroaethylhydrozimmtsäure nur 17—18% beträgt, so versuchte ich andere Methoden zur Darstellung des Aethylhydrocarbostyrils ausfindig zu machen, die reichlichere Ausbeuten versprachen.

Nitrirt man Zimmtsäure in geeigneter Weise, so enthält die rohe Nitrosäure neben Paranitrozimmtsäure bis zu 60% Orthonitrozimmtsäure, die sich leicht durch Umkrystallisiren ihrer Aether trennen lassen.

Beim Nitriren der Aethylzimmtsäure konnte ich jedoch trotz der verschiedensten Versuche kaum mehr als ungefähr 20% Orthonitrosäure erhalten, die sich zudem nicht vollständig von der Paranitroaethylzimmtsäure trennen liess.

Das aus der Orthonitrosäure entstandene Aethylcarbostyril lässt sich ferner weder durch Reduction in Aethylhydrocarbostyril überführen, noch konnte ich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid glatt Chloraethylchinolin erhalten.

Versuche die Dinitrohydroaethylzimmtsäure darzustellen und aus ihr durch Elimination der Paranitrogruppe die Orthonitroaethylhydrozimmtsäure nach der Methode von Gabriel und Zimmermann[2]) zu erhalten, scheiterten daran, dass durch das energische Nitriren die Aethylgruppe der Aethylhydrozimmtsäure angegriffen wird, und man so neben Nitrobenzoësäuren nur harzige Produkte erhält.

---

1) Vergleiche: Skraup, Wiener Monatsh. 1881. S. 800 und Hoogewerff und van Dorp, Berl. Ber. 1881. S. 646.

2) Gabriel und Zimmermann, Berl. Ber. 1880, S. 1680.

Darstellung der Aethylzimmtsäure
(Phenylangelikäsäure).

Da ich keine genauen Angaben über die Darstellung der Phenylangelikasäure auffinden konnte, sei es mir gestattet, meine Erfahrungen an dieser Stelle mitzutheilen.

Die Phenylangelikasäure habe ich nach der Perkin'schen Methode mittelst Bittermandelöl und normalem Buttersäureanhydrid dargestellt.

Das Buttersäureanhydrid erhielt ich durch Einwirkung von Buttersäure auf Butyrilchlorid.

Man trägt zu diesem Zweck in reine normale Buttersäure die zur Bildung des Chlorids nöthige Menge von Phosphortrichlorid allmählich ein und erwärmt einige Zeit am Rückflusskühler auf 60—70°, um die Reaktion zu beenden. Hat sich nach längerem Stehen die phosphorige Säure vollständig abgesetzt, so gibt man das überstehende Chlorid zu der aequivalenten Menge Buttersäure und erhitzt zum Kochen. Sobald sich keine Salzsäure-Dämpfe mehr entwickeln, destillirt man die unter 180° übergehenden Produkte ab. Die restirende, braungefärbte ölige Flüssigkeit besteht zum grössten Theil aus Buttersäureanhydrid, welches sofort weiter verarbeitet werden kann.

Zur Darstellung der Phenylangelikasäure bringt man nun gleiche Theile von Bittermandelöl, Buttersäureanhydrid und geschmolzenem buttersauren Natron zusammen und erhitzt am Rückflusskühler ungefähr 9—10 Stunden auf 190°.

Giesst man dann das Gemenge in Sodalösung, so bleibt das unangegriffene Bittermandelöl und etwas Harz ungelöst, während sich die gebildeten Säuren lösen.

Nach dem Abtreiben des Bittermandelöls mit Wasserdampf kann man die harzigen Produkte leicht durch Filtration von den gelösten Salzen trennen.

Die gebildete Phenylangelikasäure wird aus dieser Lösung durch Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

Die Ausbeute wird beeinträchtigt, wenn man mehr Schwefelsäure zugibt, als zur Fällung der Phenylangelikasäure nöthig ist, da sich letztere sonst in der ausgeschiedenen Buttersäure wieder löst.

Im besten Falle erhielt ich jedoch nicht mehr als ungefähr 36% Phenylangelikasäure vom angewandten Bittermandelöl, während aus Essigsäureanhydrid und Bittermandelöl bis zu 70% Zimmtsäure entstehen.

Die Phenylangelikasäure kann aus heissem Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt werden: man erhält sie so als weisse glänzende Prismen, die bei 104° schmelzen.

Der Phenylangelikasäureaethylaether ist ein Oel, das bei 273—274° siedet.

Nitrirung der Aethylzimmtsäure.

Beim Nitriren der Aethylzimmtsäure verfuhr ich nach folgender Methode:

Zehn Theile Aethylzimmtsäure wurden in möglichst wenig Eisessig gelöst und in kleinen Portionen zu 60 Theilen Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. gegeben.

Anfangs färbt sich die Lösung dunkelrothbraun, erst wenn die Farbe in ein lichtes Rothgelb übergegangen ist, darf eine neue Menge Aethylzimmtsäurelösung zugegeben werden. Durch Kühlen muss man sorgen, dass bei dieser Reaktion die Temperatur nicht über 15° steigt, da sonst Verharzung eintreten würde.

Giesst man die Reaktionsmasse auf Schnee, so fällt die Nitro-Säure als strohgelb gefärbtes Produkt aus, welches zum grössten Theil aus Paranitroaethylzimmtsäure neben geringeren Mengen von Orthonitrosäure (circa 20%) besteht.

Die Trennung der beiden Säuren durch Umkrystallisiren ihrer Aether aus Alkohol gelingt nicht. Wohl kann man den schwerer löslichen Paranitroaethylzimmtsäureaether rein erhalten; der Orthonitroaether jedoch hält hartnäckig Paranitroaethylzimmtsäureaether zurück, was sich leicht durch die Oxydation der Aether zu den entsprechenden Nitrobenzoësäuren nachweisen lässt.

Aether der Paranitroaethylzimmtsäure.

Methylaether. — Löst man das gut getrocknete, rohe Gemenge von Ortho- und Para-Nitroaethylzimmtsäure in 12 Theilen absolutem Methylalkohol und leitet Salzsäure ein, so findet die Aetherbildung unter starker Erwärmung statt. Sobald die Reaktion beendet ist, was leicht am Erkalten der Lösung zu erkennen ist, giesst man das Produkt in Wasser; der ausgeschiedene Aether wird dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen, um die geringen Mengen freier Säure zu entfernen und dann aus wenig heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich der Aether der Paranitrosäure fast rein und nur etwas gelb gefärbt aus der Lösung in langen breiten Nadeln aus, die am besten durch Umkrystallisiren aus Ligroin und Benzol von anhaftenden harzigen Produkten befreit werden können.

Man erhält so lange, weisse, glänzende Nadeln, welche bei 92° schmelzen.

Der Paranitroaethylzimmtsäuremethylaether ist leicht löslich in Aether, Benzol, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

Die Analyse des aus Benzol und Ligroin umkrystallisirten und im Vacuum getrockneten Aethers ergab folgende Zahlen:

0,1586 g Substanz gaben 0,3550 g CO_2
und 0,0819 g H_2O

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)-CH=C(C_2H_5)(COOCH_3)$ Gefunden:

C	61,28%	61,05%
H	5,53%	5,74%
N	5,96%	—
O	27,23%	—
	100,00	

Aethylaether. Derselbe entsteht auf dieselbe Weise, wie der Methylaether. Er ist leicht löslich in Aether und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und in Ligroin.

Aus Ligroin unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, erhält man ihn in weissen, seideglänzenden, langen Prismen, welche bei 55° schmelzen.

Seinem niedrigeren Schmelzpunkt entsprechend, zeigt er eine grössere Löslichkeit in allen Lösungsmitteln, wie der Methlaether.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1932 g gaben 0,4423 g CO_2
und 0,1092 g H_2O

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)-CH=C(C_2H_5)(COOC_2H_5)$ Gefunden:

C	62,65%	62,44%
H	6,02%	6,28%

Paranitroaethylzimmtsäure.

Dieselbe erhält man durch Verseifung des reinen Paranitroaethylzimmtsäureaethers. Alkalien eignen sich hiezu wenig, da dieselben die Nitrogruppe zu leicht angreifen.

Dagegen geht die Verseifung vollständig glatt und rasch vor sich, wenn man den Aether mit einem Gemenge von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure, Eisessig und Wasser kocht. Durch Fällen von herausgenommenen Proben mit Wasser, kann man leicht den Punkt erkennen, wo aller Aether verseift ist.

Giesst man dann die Lösung in Wasser, so scheidet sich beim Erkalten die Säure vollständig und nur etwas gelblich gefärbt ab.

Zur weiteren Reinigung löst man sie in kalter verdünnter Sodalösung, filtrirt um die sehr geringen Mengen unverseiften Aethers zu entfernen und krystallisirt dann die aus dem Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure gefällte Nitrosäure aus Benzol um. Man erhält sie so in glänzend weissen feinen, mehrere Centimeter langen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind.

Die reine Säure schmilzt bei 168°.

Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:

0,2153 g gaben 0,4696 g CO_2
und 0,1029 g H_2O
und 0,1732 g gaben 10,3 ccm Stickstoff bei 12° und 721 mm Druck (bei 0°).

Berechnet für $C_6H_4 \cdot CH = C\begin{matrix} C_2H_5 \\ COOH \\ NO_2 \end{matrix}$ Gefunden:

C	59,73%	59,48%
H	4,98%	5,31%
N	6,33%	6,69%
O	28,96%	—
	100,00	

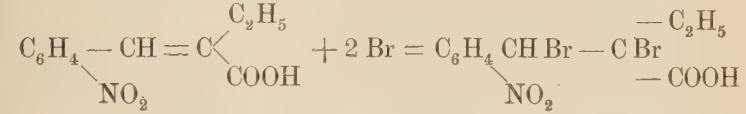
Die Paranitroaethylzimmtsäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, schwerer löslich ist das Barytsalz.

Das Silbersalz erhält man, wenn man zur wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes salpetersaures Silber gibt, dasselbe ist in kaltem Wasser unlöslich und zersetzt sich in heissem Wasser.

Dibromid der Paranitroaethylzimmtsäure.

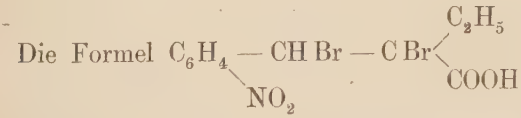
Bringt man fein gepulverte Paranitroaethylzimmtsäure mit gasförmigem Brom zusammen, so addirt sich ein Molekül Brom zur Säure:



Um das rohe Bromproduct zu reinigen, behandelt man dasselbe zur Entfernung des anhaftenden Broms mit schwefliger Säure und krystallisirt dann aus Eisessig um.

0,2741 g gaben 0,2680 g Ag Br

daraus berechnet sich 41,61% Brom.

Die Formel 

verlangt 42,00% Br.

Das Paranitroaethylzimmtsäuredibromid ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und in Eisessig, kaum löslich in Ligroïn.

In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich: kocht man es mit Wasser, so zersetzt es sich.

Gegen Alkalien verhält es sich ebenso wie das Paranitrozimmtsäuredibromid; nur muss bei diesen Reaktionen jeder Ueberschuss von Alkalien vermieden werden, da die Nitrogruppe zu leicht angegriffen wird.

Darstellung der Aethylhydrozimmtsäure
(Aethylbenzylessigsäure.)

Die Hydroaethylzimmtsäure erhält man quantitativ durch Reduction der Aethylzimmtsäure mittelst Natriumamalgam als farbloses bei 272° siedendes Oel.

Direkt kann man dieselbe nach dem Conrad'schen Verfahren durch stufenweise Einwirkung von Benzylchlorid und Jodaethyl auf Natriumacetessigaether und Verseifen des so erhaltenen Benzylaethylacetessigsäureaethers darstellen.

Es ist hiebei natürlich nicht nöthig die reinen Natriumverbindungen darzustellen. Man fügt zum Acetessigester die im zehnfachen Volumen absoluten Alkohols gelöste aequivalente Natriummenge und setzt dann das Benzylchlorid hinzu. Zur Einführung der Aethylgruppe fügt man abermals die aequivalente Natriumalkoholatmenge und das Aethyljodid hinzu.

Zur Verseifung des so gebildeten Benzylaethylacetylessigsäureesters muss man möglichst concentrirte Kalilauge anwenden, da sonst eine Spaltung nach anderer Richtung erfolgt.

Da die Materialien zu dieser Synthese leicht und billig zu beschaffen sind (das Jod kann leicht wiedergewonnen werden) und die Ausbeute an Hydroaethylzimmtsäure eine ganz befriedigende ist, so ist diese Darstellungsmethode entschieden der Perkin'schen vorzuziehen.

Aethylhydrocarbostyril.

Dasselbe erhält man direkt durch Reduction der rohen Nitroaethylhydrozimmtsäure.

Beim Nitriren der Aethylhydrozimmtsäure verfährt man am besten also: Man trägt 10 Theile dieser Säure allmählig in 60—70 Theile Salpetersäure von 1,47 spec. Gewicht ein, indem man durch Kühlen die Temperatur auf circa 12° er-

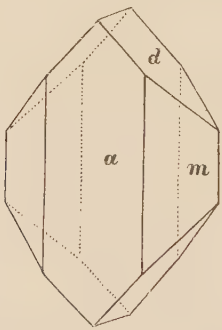
hält. Die Reaktion ist beendet, sobald die anfangs dunkelrothbraun gefärbte Flüssigkeit eine helle Färbung angenommen hat. Giesst man das Gemenge auf Eis, so scheidet sich erst die Nitrosäure als Oel ab, das aber in kurzer Zeit vollständig erstarrt.

Die rohe Nitrosäure wird mit Wasser gewaschen und dann sofort mit Zinn und Salzsäure reduzirt. Giesst man die Reduktionsflüssigkeit in kaltes Wasser, so scheidet sich fast alles aus der Orthonitrosäure gebildete Aethylhydrocarbostyril als dunkelgefärbtes Oel ab, während das salzsaure Salz der Paraamidoaethylzimmtsäure gelöst bleibt.

Zur weiteren Reinigung behandelt man das so erhaltene Oel mit warmer verdünnter Natronlauge und extrahirt dann mit Aether.

Beim langsamen Verdunsten des Aethers' erhält man das Aethylhydrocarbostyril in grossen, schön ausgebildeten Prismen, welche dem rhombischen System angehören und folgendes Axenverhältniss besitzen:

$$a : b : c = 0{,}72 : 1 : 0{,}88$$



Beobachtet wurden die Flächen $a = (100) \infty \breve{P} \infty$; $m = (110) \infty P$; $d = (011) \breve{P} \infty$.

Die untersuchten Krystalle waren nach (100) tafelförmig ausgebildet; gemessen wurden folgende Normalwinkel:

	Berechnet:
$m : m = (110)(1\bar{1}0) = 35^0\,45'$	—
$a : m = (100)(110) = 108^0\ 0'$	$108^0\,30$
$d : d = (011)(0\bar{1}1) = 82^0\,40'$	—

Durch $a = \infty P \infty$ ist im polarisirten Licht kein Axenbild sichtbar. Spaltbarkeit konnte nicht wahrgenommen werden.

Herr Dr. Paul Friedländer hatte die Güte, diese Messungen auszuführen.

Aethylcarbostyril.

Durch Reduction der *o*-Nitroaethylzimmtsäure mittelst Zinn und Salzsäure entsteht ebensowenig direkt Aethylcarbostyril, wie aus Orthonitrozimmtsäure Carbostyril.

Jedoch bildet es sich bei der Darstellung des Chloraethylchinolins aus Aethylhydrocarbostyril in reichlicher Menge (bis zu 40%).

Behandelt man Aethylhydrocarbostyril mit Phosphorpentachlorid, giesst das Reaktionsprodukt in Wasser und neutralisirt mit Soda, so bleibt nach dem Abtreiben des gebildeten Chloraethylchinolins ein krystallisirter Körper zurück, der aus unreinem Aethylcarbostyril besteht.

Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man dasselbe aus viel Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und Thierkohle um; man erhält es so in glänzenden weissen Nadeln, die bei 168° schmelzen.

Die Verbrennung der bei 110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2035 g gaben 0,5676 g CO_2
und 0,1224 g H_2O

Berechnet für $C_6H_4CH=C(C_2H_5)-NH-CO$ Gefunden:

C	76,30%	76,07%
H	6,36%	6,68%

Das Aethylcarbostyril ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol, kaum löslich in Ligroin.

In heissem salzsäurehaltigem Wasser löst es sich in geringen Mengen.

Während Phosphorpentachlorid leicht auf Aethylhydrocarbostyril einwirkt, erhält man aus Aethylcarbostyril nur wenig Aethylchlorchinolin.

Die Ueberführung desselben in Aethylhydrocarbostyril durch Reduction gelingt nicht, ebensowenig wie man Hydrocarbostyril aus Carbostyril erhalten kann.

Auch das sonstige Verhalten des Aethylcarbostyrils stimmt vollständig mit dem des Carbostyrils überein.

β-Aethylbenzochinolin.

Man erhält dasselbe durch Reduktion aus Chloraethylbenzochinolin mittelst Jodwasserstoffsäure in Eisessiglösung als schwach gelb gefärbtes Oel, das bei 268—270° unzersetzt siedet, und einen schwächeren Geruch als Chinolin besitzt; bei längerem Stehen an der Luft bräunt es sich.

Dasselbe ist wenig löslich in Wasser und lässt sich mit Wasserdämpfen gut übertreiben; mit Alkohol, Aether und Chloroform ist es in allen Verhältnissen mischbar.

Das Platindoppelsalz $(C_{11}H_{11}N, HCl)_2 PtCl_4$ ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, und krystallisirt daraus in kurzen orangegelben Prismen. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, unlöslich ist es in Alkohol.

Ob das β-Aethylbenzochinolin mit dem von Gr. Williams[1]) (1856) aus dem Steinkohlentheer erhaltenen Cryptidin identisch oder isomer ist, konnte nicht entschieden werden, da dieser Forscher nur unreine Substanz in Händen hatte.

Die Siedepunkte beider Basen würden übrigens genügend übereinstimmen. Cryptidin siedet nach Williams bei 274°, Aethylbenzochinolin bei 268—270 (uncor.)

β-Benzochinolincarbonsäure.

Die β-Benzochinolincarbonsäure erhielt ich am besten nach folgendem Verfahren:

3 Theile β-Aethylbenzochinolin werden in der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Erwärmen im Wasserbad nach und nach mit einer Lösung von 3,5 Theilen Chromsäure in 15 Theilen Wasser und soviel Schwefelsäure versetzt, als zur Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd erforderlich ist.

Ist alle Chromsäure reducirt, (was bei 3 gr. Aethylbenzochinolin in 8—10 Stunden geschehen ist), so gibt man zu der so erhaltenen Lösung überschüssiges Barytwasser, um die Schwefelsäure und das Chromoxyd zu fällen und die gebildete Chinolinmonocarbonsäure an Baryt zu binden. Nach der Fällung des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure kocht man noch einige Zeit, um unangegriffenes Aethylbenzochinolin zu verjagen und den gelösten doppelt kohlensauren Baryt zu zerlegen.

Gibt man nun zum eingeengten Filtrat gerade so viel Schwefelsäure, um allen Baryt zu fällen, so scheiden sich nach dem Filtriren bei weiterem Eindampfen schwach gelblich gefärbte, undeutliche Krystalle aus, die aus fast vollständig reiner β-Benzochinolinmonocarbonsäure bestehen.

1) Williams, J. pr. Chem. 67. 511.

Die Ausbeute ist eine befriedigende; man erhält leicht 50% des angewandten Gewichts von β-Aethylbenzochinolin.

Die β-Benzochinolincarbonsäure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ziemlich leicht löst sie sich in heissem Alkohol; sie schmilzt bei 271—72 (uncor.); beim Schmelzen bräunt sie sich etwas und gibt dann unter Aufblähen Kohlensäure ab; je nach dem rascheren oder langsameren Erhitzen ist der Schmelzpunkt ein etwas verschiedener, da die Zersetzungstemperatur mit der Schmelztemperatur fast zusammenfällt.

Die Verbrennung der aus verdünntem Alkohol krystallisirten und bei 130° getrockneten Säure gab folgende Zahlen:

I. 0,1367 g gaben 0,3462 CO_2
und 0,0548 H_2O

II. 0,1331 g gaben 0,3369 CO_2
und 0,0525 H_2O

Berechnet für Gefunden:

		I.	II.
C	69,36%	69,07%	69,03%
H	4,05%	4,45%	4,38%

Die β-Benzochinolincarbonsäure gibt Salze mit Säuren und mit Basen.

Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser leicht löslich: das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in langen farblosen Nadeln.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche pikrinsaure Salz erhält man, wenn man zur heiss gesättigten Lösung der Säure in Alkohol eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Pikrinsäure gibt; das pikrinsaure Salz scheidet sich beim Erkalten in langen, feinen, glänzenden Nadeln aus, die büschelförmig vereinigt sind. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 216°.

Die Salze der Alkalien sind im Wasser leicht löslich: schwerer die der alkalischen Erden. Destillirt man dieselben mit Kalkhydrat, so wird Kohlensäure abgespalten und es geht Chinolin über.

So gut wie unlöslich in Wasser sind das Kupfer- und das Silbersalz, welche man erhält, wenn man zur Lösung des Ammoniaksalzes der Chinolinmonocarbonsäure Kupfer- oder Silber-Salzlösung gibt.

Das Kupfersalz ist blaugrün.

Das Silbersalz ist weiss, färbt sich jedoch bald am Lichte violett; in heissem Wasser ist es etwas löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr kleinen Prismen.

Bringt man zu einer heissen concentrirten Lösung von salzsaurer β-Benzochinolincarbonsäure Platinchlorid, so scheidet sich nach längerem Stehen das Platindoppelsalz in derben, orangegelben, concentrisch gruppirten Nadeln aus; bei weiterem Umkrystallisiren erhält man messbare Krystalle.

Das Platindoppelsalz löst sich beträchtlich in kaltem, leicht in heissem Wasser; es enthält kein Krystallwasser und hat nach den Ergebnissen der Analyse die Zusammensetzung $(C_{10}H_7NO_2, HCl)_2\ PtCl_4$.

0,2260 g gaben 0,0592 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 25,99%	26,19%

Ganz ebenso wie die β-Benzochinolinmonocarbonsäure verhält sich die Chinolinmonocarbonsäure, welche man durch Erhitzen der Acridinsäure auf 130° erhält.

Einen zwingenden Beweis für die Identität der beiden Säuren liefert endlich die Krystallmessung ihrer schön krystallisirten Platindoppelsalze, welche Herr Professor Haushofer auszuführen die Güte hatte. Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für seine Bemühungen auszusprechen.

Salzsaures β-Benzochinolinmonocarbonsäure-Platinchlorid.

Krystallsystem: triklin. Axenwinkel $\alpha = 85^0\,22'$
$\beta = 89^0\,36'$
$\gamma = 94^0\,12'$
Axenverhältniss: a : b : c = 0,6522 : 1 : 0,5827.

An dem einzigen vollständiger entwickelten Krystall, welcher zur Untersuchung vorlag (Fig. 1), wurden die Flächen $\infty P'(p)$, $\infty'P(q)$, $\infty P\breve{\infty}(b)$, $'P'\infty$ (d), $'P\breve{\infty}(t)$, $,P'(s)$ und $2,P\breve{2}(r)$ beobachtet. Die kleineren Krystalle sind durch das Vorwalten des Flächenpaares q charakterisirt und erscheinen deshalb als Täfelchen von rhombischem Umriss (Fig. 2); da die grösseren Flächen, namentlich d, zwar glatt aber vielfach geknickt und gewölbt sind, erreichen die Messungsresultate keinen hohen Grad von Genauigkeit.

Die Auslöschungsrichtung auf der Fläche d schneidet die Kante d b unter circa 36° nach links oben.

	Gemessen:	Berechnet:
b : d =	* 89° 24′	— —
p : d =	* 122° 41′	— —
p : b =	* 125° 36′	— —
p : q =	* 114° 50′	— —
b : t =	* 123° 45′	— —
t : q =	110° 0′	109° 42′
s : q =	108° 39′	108° 28′
q : b =	119° 30′	119° 35′
q : d =	126° 16′	126° 7′
b : r =	131° 0′	130° 39′

Das synthetisch gewonnene Salz zeigte der Hauptsache nach die Form von Fig. 2 mit den dazu gehörigen Kantenwinkeln von 126° 7′ (q : d), 119° 35′ (q : b) und 89° 24′ (b : d);

bisweilen kommt auch p in schmalen Streifen neben b vor; dann wurde auch der Winkel 114° 50′ (p:q) gemessen.

Fig. 1.

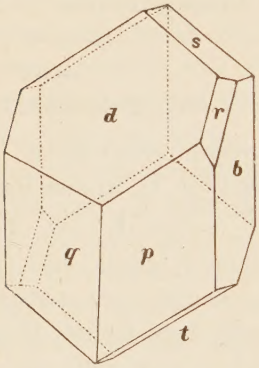
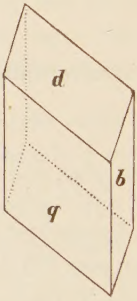


Fig. 2.



Pyridintricarbonsäure (1, 2, 3, 5; N in 1).

Dieselbe erhält man am besten nach folgendem Verfahren: 3 g β-abenzochinolincarbonsäure werden in Kalilauge gelöst, mit etwas Wasser verdünnt und unter Erwärmen im Wasserbad 13,5 g Kaliumpermanganat in 3% Lösung tropfenweise unter stetem Umschütteln zugefügt.

Die Entfärbung des Permanganats geht anfangs rasch vor sich, zum Schluss aber sehr langsam.

Die vom Mangansuperoxyd durch Filtriren und Pressen getrennte gelbliche Flüssigkeit wird mit Essigsäure schwach angesäuert und in der Wärme mit viel essigsaurem Kupfer versetzt. Es scheidet sich alsbald das blaugrüne Kupfersalz der Pyridintricarbonsäure aus, das nach vollständigem Absetzen ausgewaschen und dann in heissem Wasser aufgeschlämmt mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Beim Eindampfen scheidet sich die Tricarbonsäure in weissen, concentrisch gruppirten Krystallnädelchen ab.

Im Filtrate des pyridintricarbonsauren Kupfers lässt sich mit Kalksalzen die bei der Oxydation gebildete Oxalsäure leicht nachweisen.

Diese Pyridintricarbonsäure ist nach ihrem Verhalten mit keiner der drei bekannten Pyridintricarbonsäuren identisch.

Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Die Lösung der Säure wird durch Eisenvitriol rothgelb gefärbt.

Das Kupfersalz ist auch in verdünnter Essigsäure nur sehr wenig löslich. Erhitzt man dasselbe mit Kalkhydrat, so lässt sich deutlicher Pyridingeruch wahrnehmen.

Beim Erhitzen erweicht die Säure bei 145—150° und gibt Kohlensäure ab; erhitzt man höher, so erstarrt sie wieder vollständig und schmilzt bei 275° noch nicht.

Die Pyridintricarbonsäure ist sonach in die γ-Pyridinmonocarbonsäure übergegangen.

Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und gibt mit essigsaurem Kupfer ein schwer lösliches Kupfersalz.

Leider konnte ich diese beiden Säuren noch nicht eingehender studiren, da ich nur geringe Mengen derselben in Händen hatte.